

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 18 978 A 1**

⑤① Int. Cl.⁹:
C 11 D 3/22
C 11 D 3/386

②① Aktenzeichen: 197 18 978.4
②② Anmeldetag: 5. 5. 97
④③ Offenlegungstag: 12. 11. 98

DE 197 18 978 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Weiss, Albrecht, Dr., 40764 Langenfeld, DE; Maurer,
Karl-Heinz, Dr., 40699 Erkrath, DE; Kasten, Gerald,
40789 Monheim, DE; Weber, Angrit, 51467 Bergisch
Gladbach, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Inhibierung der Farbübertragung bei Textilien während des Waschens

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur Inhibierung der Farbübertragung von gefärbten Textilien auf andere Textilien während des Waschens oder Spülens in einer Wasch- oder Spülflüssigkeit beansprucht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin, Cyclodextrinderivate oder in der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildende Substanzen zugesetzt werden.

DE 197 18 978 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Inhibierung der Farbübertragung von gefärbten Textilien auf andere Textilien während des Waschens oder Spülens in einer Wasch- oder Spülflüssigkeit sowie ein für die Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel geeignetes Enzymgranulat, welches Enzym und Cyclodextrin, Cyclodextrinderivate und/oder in der Wasch beziehungsweise Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildende Substanzen enthält, ein Verfahren zur Herstellung der Enzymgranulate und die Verwendung des Enzymgranulats in festen Wasch- und Reinigungsmitteln.

Die Übertragung von Farbstoffen bei der gemeinsamen Wäsche von farbigen und weißen bzw. hellfarbigen Textilien ist ein seit langem bekanntes Problem. Bei der Wäsche werden die Farbstoffe zumindest teilweise aus farbigen Textilien gelöst, und diese gelösten Farbstoffe setzen sich dann gleichmäßig auf allen Textilien, d. h. auch auf den weißen bzw. hellfarbigen Textilien wieder ab. Im Stand der Technik werden zahlreiche Möglichkeiten beschrieben, diese auftretende Farbübertragung zu inhibieren bzw. zu verringern.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE-A-38 03 630 ist ein Waschmittelzusatz bekannt, der einen Gehalt an wenigstens teilweise wasserlöslichen Polymerbestandteilen auf Basis von N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylimidazol oder N-Vinylloxazolidon in Kombination mit wasserlöslichen oder wasserunlöslichen kationischen Verbindungen hat.

In der internationalen Patentanmeldung WO 91/05839 wird ein Verfahren zum Inhibieren der Farbübertragung beim Waschen von Textilien beschrieben, worin ein Enzym, welches Peroxidaseaktivität oder ein Enzym, welches geeignete Oxidaseaktivität aufweist, der Waschflüssigkeit zugesetzt wird. Durch die Enzyme werden Wasserstoffperoxid bzw. Sauerstoff freigesetzt, welches die von den Textilien abgelösten Farbstoffe in ungefärbte Verbindungen oxidiert. Dadurch wird verhindert, daß sich die abgelösten Farbstoffe auf weiße bzw. hellfarbige Textilien absetzen.

In den internationalen Patentanmeldungen WO 93/15174, WO 93/15175, WO 94/11477 und WO 94/25555 werden Reinigungsmittelzusammensetzungen, die die Farbübertragung inhibieren, beschrieben, welche jeweils einen Metallkatalysator ausgewählt aus (a) Metallporphin und wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Derivaten davon, (b) Metalloporphyrin und wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Derivaten davon, und (c) Metallophthalocyanin und wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Derivaten davon enthalten. Die in der internationalen Patentanmeldung WO 93/15174 beschriebene Zusammensetzung enthält außerdem noch ein enzymatisches System, welches Wasserstoffperoxid entwickeln kann und ein Polymer, wie Alkoxy-, Hydroxy-, Thiol-, Amid-, heterocyclische aminhaltige Polymere, Polyamine, Polyurethane oder Polyacrylonitrile.

Die in der internationalen Patentanmeldung WO 93/15175 beschriebene Zusammensetzung enthält neben dem Metallkatalysator ein enzymatisches System, welches Wasserstoffperoxid bildet, sowie eine Verbindung, welche die enzymatische Oxidation verhindert. Diese Verbindung wird schneller als das Enzym, aber langsamer als der von dem Gewebe gelöste Farbstoff oxidiert, wodurch die Stabilität der Enzyme erhöht werden kann. Als geeignete Verbindungen werden z. B. tertiäre Amine und Polyamine genannt.

Die in der internationalen Patentanmeldung WO 94/11477 beschriebene Zusammensetzung enthält neben dem Katalysator Polyamin-N-Oxyd-haltige Polymere und eine wirksame Menge Bleichmittel. Die in der internationalen Patentanmeldung WO 94/25555 beschriebene Zusam-

mensetzung enthält neben dem Metallkatalysator ebenfalls eine wirksame Menge Bleichmittel und ein lipolytisches Enzym, das in seiner Aminosäuresequenz kein Methionin enthält.

Die in den voranstehend genannten Patentanmeldungen beschriebenen Zusammensetzungen nutzen die Tatsache aus, daß vom Gewebe abgelöster Farbstoff durch Wasserstoffperoxyd zu einer farblosen Verbindung oxidiert wird. Dieser Oxidationsvorgang kann durch die genannten Metallkatalysatoren katalysiert werden. Die farbinhibierende Wirkung wird durch Zusatz von Komplexbildnern erhöht.

In den internationalen Patentanmeldungen WO 94/02580, WO 94/02581, WO 94/10277, WO 94/10281, WO 94/11473 und WO 94/11482 werden tensidhaltige und gegebenenfalls bleichmittelhaltige Wasch- und Weichspülzusammensetzungen beschrieben, die stickstoffhaltige Polymere enthalten, worin die Farbübertragung von gelösten oder suspendierten Farbstoffen auf weiße oder hellfarbige Textilien durch Zusatz von stickstoffhaltigen Polymeren verhindert bzw. verringert werden kann.

In den aus dem voranstehend beschriebenen Stand der Technik bekannten Systemen werden Metallkatalysatoren und stickstoffhaltige Verbindungen eingesetzt, die zum Teil zu ökologischen Belastungen des Abwassers führen können. Hinzu kommt, daß die genannten stickstoffhaltigen Polymere in der Herstellung relativ teuer sind. Ein weiterer Nachteil ist, daß diese Systeme aus mehreren Komponenten bestehen, was die Herstellungskosten der Waschmittel erhöht.

Der vorliegenden Erfindung lag demgemäß die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Inhibierung der Farbübertragung von gefärbten Textilien auf andere Textilien während des Waschens oder Spülens in einer Wasch- oder Spülflüssigkeit zur Verfügung zu stellen, welches Verbindungen oder Kombinationen von Verbindungen einsetzt, die biologisch leicht abbaubar und kostengünstig herstellbar sind. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, eine für diese Substanzen geeignete Form zu finden, in welcher diese in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Inhibierung der Farbübertragung von gefärbten Textilien auf andere Textilien während des Waschens oder Spülens in einer Wasch- oder Spülflüssigkeit, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin, Cyclodextrinderivate oder in der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildende Substanzen zugesetzt werden.

Cyclodextrine, auch Cycloglucane genannt, können bei dem Abbau von Stärke durch *Bacillus macerans* oder *B. circulans* unter Einwirkung von Cyclodextringlycosyltransferase gebildet werden. Die Cyclodextrine bestehen in der Regel aus 6, 7 oder 8 α -1,4-verknüpften Glucose-Einheiten. Der Einsatz von Cyclodextrinen oder ihren Derivaten als aktive Reinigungskomponente wird beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 94/10280 beschrieben.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die Farbübertragung beim Waschen von farbiger Wäsche bei Zusatz von Cyclodextrinen oder deren Derivaten oder von Substanzen, die diese Verbindungen in Situ in der Wasch- oder Spülflüssigkeit bilden, inhibiert werden kann.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können alle Cyclodextrinmonomere, beispielsweise α -, β -, oder γ -Cyclodextrin eingesetzt werden. Ebenso eignen sich alle Cyclodextrinderivate wie beispielsweise Cyclodextrincarbonate, -ether oder -polyether, oder Cyclodextrinderivate, bei denen eine oder mehrere der Hydroxygruppen durch funktionelle Reste substituiert sind. Solche funktionellen Reste umfassen bei-

spielsweise Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Acetylgruppen. Insbesondere geeignet sind solche Reste, durch die die Wasserlöslichkeit des Cyclodextrin erhöht wird. Auch beliebige Mischungen von Cyclodextrin und/oder Cyclodextrinderivaten können eingesetzt werden.

Als Substanzen, die Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate in Situ in der Wasch- oder Spülflüssigkeit bilden, können solche Substanzen genannt werden, die in Gegenwart von Cyclodextringlycosyltransferase Cyclodextrine bilden. Zu solchen Substanzen zählen beispielsweise Amylose. Eine Kombination aus Cyclodextringlycosyltransferase und Amylose hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, da Amylose eine billige und ökologisch unbedenkliche Substanz ist.

Die Cyclodextrine, Cyclodextrinderivate oder die diese Verbindungen bildenden Substanzen können in einer Menge von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge der zu reinigenden oder spülenden Textilien, der Wasch- oder Spülflüssigkeit zugesetzt werden. Die Substanzen können zu jedem beliebigen Zeitpunkt des Wasch- bzw. Spülverfahrens, z. B. zu Beginn oder während des Verfahrens zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Substanzen können in einer beliebigen, für das Wasch- oder Spülverfahren geeigneten Form zugesetzt werden. Bevorzugt werden sie in Form von Granulatcompounds, d. h. zusammen mit anderen Substanzen, wie z. B. Enzymen, zugesetzt. Der Einsatz von Compounds, die mehrere aktive Komponenten enthalten ist aus ökonomischen Gründen für die Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln vorteilhaft.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein für die Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel geeignetes Granulat, welches Enzym, Cyclodextrin, Cyclodextrinderivate oder in der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildende Substanzen, anorganisches und/oder organisches Trägermaterial sowie gegebenenfalls Granulierhilfsmittel enthält.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse.

Als Trägermaterialien sind im Prinzip alle organischen oder anorganischen pulverförmigen Substanzen brauchbar, welche die zu granulierenden Enzyme nicht oder nur tolerierbar wenig zerstören oder deaktivieren und unter Granulationsbedingungen stabil sind. Zu derartigen Substanzen gehören beispielsweise Stärke, Getreidemehl, Cellulosepulver, Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, Schichtsilikat, zum Beispiel Bentonit oder Smectit, und wasserlösliche anorganische oder organische Salze, zum Beispiel Alkalichlorid, Alkalisulfat, Alkalicarbonat oder Alkaliacetat, wobei Natrium oder Kalium die bevorzugten Alkalimetalle sind. Bevorzugt wird ein Trägermaterialgemisch aus in Wasser quellfähiger Stärke, Getreidemehl und gegebenenfalls Cellulosepulver sowie Alkalicarbonat eingesetzt.

Bei der in Wasser quellfähigen Stärke handelt es sich vorzugsweise um Maisstärke, Reisstärke, Kartoffelstärke oder Gemische aus diesen, wobei der Einsatz von Maisstärke be-

sonders bevorzugt ist. Quellfähige Stärke ist in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise in Mengen von 15 bis 30 Gew.-%. Dabei beträgt die Summe der Mengen der quellfähigen Stärke und des Mehls vorzugsweise nicht über 80 Gew.-%, insbesondere 32 Gew.-% bis 65 Gew.-%.

Bei dem Getreidemehl handelt es sich insbesondere um ein aus Weizen, Roggen, Gerste oder Hafer herstellbares Produkt oder um ein Gemisch dieser Mehle, wobei Vollkornmehle bevorzugt sind. Unter einem Vollkornmehl wird dabei ein nicht voll ausgemahlenes Mehl verstanden, das aus ganzen, ungeschälten Körnern hergestellt worden ist oder zumindest überwiegend aus einem derartigen Produkt besteht, wobei der Rest aus voll ausgemahlenem Mehl bzw. Stärke besteht. Vorzugsweise werden handelsübliche Weizenmehl-Qualitäten, wie Type 450 oder Type 550 eingesetzt. Auch die Verwendung von Mehlprodukten der zu vorgenannten quellfähigen Stärken führenden Getreidearten ist möglich, wenn darauf geachtet wird, daß die Mehle aus den ganzen Körnern hergestellt worden sind. Durch die Mehlkomponente des Zuschlagstoffgemisches wird bekanntermaßen eine wesentliche Geruchsreduzierung der Enzymzubereitung erreicht, welche die Geruchsverminderung durch die Einarbeitung gleicher Mengen entsprechender Stärkearten bei weitem übertrifft. Derartiges Getreidemehl ist in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise in Mengen von 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten.

Die erfindungsgemäßen Granulate können als weitere Komponente des Trägermaterials vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Granulat, eines Granulierhilfsmittelsystems, das Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und Polyethylenglykose und/oder Alkylpolyethoxylat enthalten. In diesem Granulierhilfsmittelsystem sind vorzugsweise, jeweils bezogen auf fertiges Enzymgranulat, 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und bis zu 3 Gew.-% Polyethylenglykol und/oder Alkylpolyethoxylat enthalten, wobei besonders bevorzugt ist, wenn mindestens 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,8 Gew.-% bis 2 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse unter 1000 und/oder Alkylpolyethoxylat mit mindestens 30 Ethoxygruppen vorhanden ist, falls mehr als 2 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose enthalten sind.

Gegebenenfalls können als zusätzliche Bestandteile des Granulierhilfsmittelsystems auch weitere Cellulose- oder Stärkeether, wie Carboxymethylstärke, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose sowie entsprechende Cellulosemischether, Gelatine, Casein, Tragant, Maltodextrose, Saccharose, Invertzucker, Glukosesirup oder andere in Wasser lösliche beziehungsweise gut dispergierbare Oligomere oder Polymere natürlichen oder synthetischen Ursprungs verwendet werden. Geeignete synthetische wasserlösliche Polymere sind Polyacrylate, Polymethacrylate, Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure oder vinylgruppenhaltige Verbindungen, ferner Polyvinylalkohol, teilverseiftes Polyvinylacetat und Polyvinylpyrrolidon. Soweit es sich bei den vorgenannten Verbindungen um solche mit freien Carboxylgruppen handelt, liegen sie normalerweise in Form ihrer Alkalisalze, insbesondere ihrer Natriumsalze, vor. Derartige zusätzliche Granulierhilfsmittel können in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Höhermolekulare Polyethylenglykole, d. h. solche mit einem mittleren Molekulargewicht über 1000, sind zwar als synthetische wasserlösliche Polymere mit staubbindender Wirkung brauchbar, doch bewir-

ken die höhermolekularen Polyethylenglykole eine unerwünschte Erhöhung der benötigten Granulatauflösezeit, so daß auf diese Substanzen in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise verzichtet wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines für die Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel geeigneten Enzymgranulates, worin Cyclodextrine, Cyclodextrinderivate oder die in der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildenden Substanzen, Enzyme, anorganisches und/oder organisches Trägermaterial sowie gegebenenfalls Hilfsstoffe in an sich bekannter Weise granuliert oder agglomeriert werden.

In einer möglichen Ausführungsform wird ein Enzymgranulat hergestellt durch Extrudieren eines durch Vermischen einer gegebenenfalls zuvor durch Mikrofiltration von unlöslichen Bestandteilen befreiten, aufkonzentrierten Fermentationsbrühe mit Cyclodextrin, Cyclodextrinderivate oder in der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildende Substanzen und anorganischem und/oder organischem Trägermaterial als Zuschlagstoff entstandenen Vorgemisches, gegebenenfalls Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiergerät, Trocknung und Aufbringen einer äußeren Umhüllungsschicht. Die Teilchen haben vorzugsweise eine mittlere Korngröße von 0,1 mm bis 1,4 mm, insbesondere von 0,5 bis 0,8 mm.

In den nach diesem Verfahren erhaltenen Enzymgranulate sind Cyclodextrin, Cyclodextrinderivate oder in der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildende Substanzen gleichmäßig mit Enzym und weiteren Bestandteilen im Granulat vermischt.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Enzymgranulat erhalten werden durch Extrudieren eines durch Vermischen einer gegebenenfalls zuvor durch Mikrofiltration von unlöslichen Bestandteilen befreiten, aufkonzentrierten Fermentationsbrühe und anorganischem und/oder organischem Trägermaterial als Zuschlagstoff entstandenen Enzym-Vorgemisches, gegebenenfalls Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiergerät, Trocknung und Aufbringen einer äußeren Umhüllungsschicht, wobei man in einer Wirbelschicht aus Extrudat eine äußere Umhüllungsschicht eines Überzugssystems aus mindestens 2 Gew.-% Cyclodextrin, bezogen auf die Umhüllungsschicht, Cyclodextrinderivate oder in der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildende Substanzen aufbringt.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Granulate bestehen aus einem Kern und einer äußeren Hülle, wobei der Kern das Enzym und die äußere Hülle Cyclodextrin, Cyclodextrinderivate oder in der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildende Substanzen enthält.

Eine dritte mögliche Verfahrensvariante stellt eine Kombination der beiden voranstehend beschriebenen Verfahren dar. Das erhaltene Enzymgranulat besteht aus einem Kern und einer äußeren Hülle, wobei das Enzym sich im Kern befindet und Cyclodextrin, Cyclodextrinderivate oder in der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildende Substanzen sowohl im Kern als auch in der Umhüllung enthalten sind.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Enzymgranulate geht man vorzugsweise von Fermentbrühen aus, die beispielsweise durch Mikrofiltration von unlöslichen Begleitstoffen befreit werden. Die Mikrofiltration wird dabei vorzugsweise als Querstrom-Mikrofiltration unter Verwendung poröser Rohre mit Mikroporen größer 0,1 µm, Fließgeschwindigkeiten der Konzentratlösung von mehr als 2 m/s und einem Druckunterschied zur Permeatseite von unter 5 bar durchgeführt, wie beispielsweise in der europäischen

Patentanmeldung EP 200 032 beschrieben. Anschließend wird das Mikrofiltrationspermeat vorzugsweise durch Ultrafiltration, gegebenenfalls mit anschließender Vakuumeindampfung, aufkonzentriert. Die Aufkonzentration kann dabei, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 beschrieben, so durchgeführt werden, daß man nur zu relativ niedrigen Gehalten an Trockensubstanz von vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% gelangt. Falls proteasehaltige Fermentationsbrühen eingesetzt werden, beträgt der Proteasegehalt auf dieser Stufe des Konzentrats vorzugsweise 500 000 PE/g bis 1 500 000 PE/g, insbesondere 600 000 PE/g bis 1 000 000 PE/g. Das Konzentrat wird einem zweckmäßigerweise zuvor hergestellten trockenen, pulverförmigen bis körnigem Gemisch der obigen Zuschlagstoffe zudosiert. Dieses Gemisch enthält je nach Herstellungsweise auch Cyclodextrin, Cyclodextrinderivate oder in der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildende Substanzen. Der Wassergehalt der Mischung sollte so gewählt werden, daß es sich bei der Bearbeitung mit Rühr- und Schlagwerkzeugen in körnige, bei Raumtemperatur nicht klebende Partikel überführen und bei Anwendung höherer Drücke plastisch verformen und extrudieren läßt.

Das erhaltene rieselfähige Vorgemisch wird im Prinzip bekannter Weise anschließend in einem Knetter sowie einem angeschlossenen Extruder zu einer plastischen, möglichst homogenen Masse verarbeitet, wobei als Folge der mechanischen Bearbeitung sich die Masse auf Temperaturen zwischen 40°C und 60°C, insbesondere 45°C bis 55°C erwärmen kann. Das den Extruder verlassende Gut wird durch eine Lochscheibe mit nachfolgendem Abschlagmesser geführt und dadurch zu zylinderförmigen Partikeln definierter Größe zerkleinert. Zweckmäßigerweise beträgt der Durchmesser der Bohrungen in einer Lochscheibe 0,7 bis 1,6 mm, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 mm. Die in dieser Form vorliegenden Partikel können anschließend getrocknet und mit einem Überzugssystem umhüllt oder direkt ihrer späteren Verwendung zugeführt werden. Es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, die den Extruder und Zerkleinerer verlassenden zylindrischen Partikel anschließend zu sphäronisieren, das heißt sie in geeigneten Vorrichtungen abzurunden und zu entgraten. Man kann hierzu eine Vorrichtung verwenden, die aus einem zylindrischen Behälter mit stationären, festen Seitenwänden und einer bodenseitig drehbar gelagerten Reibplatte besteht. Vorrichtungen dieser Art sind unter der Warenbezeichnung Marumerizer® in der Technik bekannt und beispielsweise in den deutschen Auslegeschriften DE 21 37 042 und DE 21 37 043 beschrieben. Anschließend können eventuell auftretende staubförmige Anteile mit einer Korngröße unter 0,1 mm, insbesondere unter 0,4 mm sowie eventuelle Grobanteile mit einer Korngröße über 2 mm, insbesondere über 1,6 mm durch Sieben oder Windsichten entfernt und gegebenenfalls in den Herstellungsprozeß zurückgeführt werden. Nach der Sphäronisierung werden die Kügelchen kontinuierlich oder chargenweise, vorzugsweise unter Verwendung einer Wirbelschichttrockenanlage, bei Zulufttemperaturen von vorzugsweise 35°C bis 50°C und insbesondere bei einer Produkttemperatur von nicht über 42°C bis zum gewünschten Restfeuchtegehalt von beispielsweise 4 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Granulat, getrocknet.

Nach oder vorzugsweise während der Trocknung können zusätzliche Stoffe zum Umhüllen und Beschichten der Partikel aufgebracht werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden Cyclodextrin, Cyclodextrinderivate oder in der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildende Substanzen gegebenenfalls zusam-

men mit anderen geeigneten Hüllstoffen aufgebracht. In dieser Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens wird das Überzugssystem als wäßrige Lösung bzw. Dispersion, die vorzugsweise 30 Gew.-% bis 65 Gew.-% Wasser und 35 Gew.-% bis 70 Gew.-% des Überzugssystems enthält, wobei im Überzugssystem insbesondere mindestens 2 Gew.-% Cyclodextrin, Cyclodextrinderivate oder in der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildenden Substanzen sowie als weitere Komponente Pigment enthalten ist, in die Wirbelschicht aus enzymhaltigen Kernen eingebracht. Geeignete Hüllsubstanzen sind insbesondere die Filmbildner unter den vorgenannten wasserlöslichen organischen Polymeren. Weiterhin lassen sich in diesem Stadium auch Farbstoffe oder Pigmente auf die Partikel aufbringen, um so eine eventuelle Eigenfarbe, die meist vom Enzymkonzentrat herrührt, zu überdecken bzw. zu verändern. Als inertes und physiologisches unbedenkliches Pigment hat sich insbesondere Titandioxid bewährt, das vorzugsweise in wäßriger Dispersion eingebracht wird. Das über die Dispersion aus den Hüllsubstanzen bzw. über eine gegebenenfalls vorhandene Polymer-Lösung zugeführte Wasser wird bei der gleichzeitig vorgenommenen oder anschließend erneut erforderlichen Trocknung wieder entfernt.

Das erfindungsgemäße Enzymgranulat wird vorzugsweise zur Herstellung fester, insbesondere teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel verwendet, die durch einfaches Vermischen der Cyclodextrin, Cyclodextrinderivate oder in der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildende Substanzen enthaltenden Enzymgranulate mit in derartigen Mitteln üblichen weiteren Pulverkomponenten erhalten werden können. Für die Einarbeitung in teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel weist das Enzymgranulat vorzugsweise mittlere Korngrößen im Bereich von 0,1 mm bis 2 mm, insbesondere 0,4 mm bis 1,6 mm auf.

Durch Sieben oder Windsichten können bei der Herstellung eventuell auftretende staubförmige Anteile mit einer Korngröße unter 0,1 mm, insbesondere unter 0,4 mm sowie eventuelle Grobanteile mit einer Korngröße über 2 mm, insbesondere über 1,6 mm entfernt und gegebenenfalls in den Herstellungsprozeß zurückgeführt werden. Die erfindungsgemäßen Granulate enthalten vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, insbesondere höchstens 1 Gew.-% an Partikeln mit Korngrößen außerhalb des Bereichs von 0,2 mm bis 1,6 mm.

Die erhaltene Enzymzubereitung besteht aus weitgehend abgerundeten, staubfreien Partikeln, die in der Regel ein Schüttgewicht von etwa 500 bis 900 Gramm pro Liter, insbesondere 650 bis 880 Gramm pro Liter, aufweisen. Ihre Enzymaktivität kann, bedingt durch den flexiblen Trocknungssubstanzgehalt der Brühen vor dem Vermischen, mit den Zuschlagstoffen, bei Einsatz von proteasehaltigen Fermenterbrühen auf Werte im Bereich von vorzugsweise 150 000 bis 350 000 Proteaseeinheiten pro Gramm (PE/g), insbesondere 160 000 PE/g bis 300 000 PE/g, eingestellt werden. Die erfindungsgemäßen Granulate zeichnen sich durch eine sehr hohe Lagerstabilität, insbesondere bei Temperaturen über Raumtemperatur und hoher Luftfeuchtigkeit, sowie ein rasches Lösungsverhalten in der Waschflotte aus. Vorzugsweise setzen die erfindungsgemäßen Granulate 100% ihrer Enzymaktivität innerhalb von 3 Minuten, insbesondere innerhalb von 90 Sekunden bis zu 2 Minuten, in Wasser bei 25°C frei.

Beispiele

Die Inhibierung der Farbübertragung wurde untersucht.

Beispiele 1 bis 3

Weißes Lappchen aus Baumwolle wurden in eine vorgelöste Waschlauge, die 0,5 g/l handelsübliches Waschmittel (Persil® supra, Hersteller Henkel kGaA, Düsseldorf) und 2 Gew.-%, bezogen auf das Waschmittel, γ -Cyclodextrin enthielt, getaucht. Es wurde eine Lösung von Kongo Rot (Hersteller Sigma C-6767) in einer Menge 14,6 mg Kongo Rot/l Waschlauge zugegeben. Die Lösung wurde für 40 Min. bei 40°C inkubiert. Anschließend wurden die Gewebe gut gespült, getrocknet, gebügelt.

Vergleichsbeispiel

Als Vergleich wurden weiße Lappchen aus Baumwolle wie in Beispiel 1 beschrieben behandelt mit der Ausnahme, daß die Waschlauge keine nicht-enzymatischen Proteine und/oder Proteinhydrolysate enthielt.

Die Remission der getrockneten Gewebe wurde mit einem Dr. Lange Colorimeter gemessen. Es wurden folgende Werte ermittelt:

	Remission
Beispiel 1	41,1
Beispiel 2	40,1
Beispiel 3	41,0
Vergleichsbeispiel	38,3

Aus den Beispielen wird deutlich, daß der Zusatz von Cyclodextrinen, Cyclodextrinderivaten oder in der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildenden Substanzen zu einer Farbstoff-haltigen Waschlauge zu einer deutlich geringeren Verfärbung der Gewebe führt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Inhibierung der Farbübertragung von gefärbten Textilien auf andere Textilien während des Waschens oder Spülens in einer Wasch- oder Spülflüssigkeit, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin, Cyclodextrinderivate oder in der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildende Substanzen zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cyclodextrine, Cyclodextrinderivate oder die in der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildenden Substanzen in einer Menge von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zu reinigenden oder spülenden Textilien, zusetzt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Substanzen zu Beginn oder während des Wasch- bzw. Spülverfahrens zusetzt.
4. Für die Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel geeignetes Enzymgranulat, enthaltend Enzym, Cyclodextrin, Cyclodextrinderivate oder in der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildende Substanzen und anorganisches und/oder organisches Trägermaterial sowie gegebenenfalls Granulierhilfsmittel.
5. Granulat nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es Enzym aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische enthält.
6. Granulat nach einem der Ansprüche 4 oder 5, da-

durch gekennzeichnet, daß es Cyclodextrine, Cyclodextrinderivate oder die in der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildenden Substanzen in einer Menge von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Granulates, enthält. 5

7. Verfahren zur Herstellung eines für die Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel geeigneten Enzymgranulates, dadurch gekennzeichnet, daß Cyclodextrine, Cyclodextrinderivate oder die in der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildenden Substanzen, Enzyme, anorganisches und/oder organisches Trägermaterial sowie gegebenenfalls Hilfsstoffe in an sich bekannter Weise granuliert oder agglomeriert werden. 10

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein durch Vermischen von Cyclodextrinen, Cyclodextrinderivaten oder die in der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivaten bildenden Substanzen und anorganischem und/oder organischem Trägermaterial als Zuschlagstoff entstandenes Vorgemisch extrudiert; das erhaltene Extrudat gegebenenfalls in einem Rondiergerät sphäronisiert und getrocknet wird. 15 20

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine äußere Umhüllungsschicht aufgebracht wird. 25

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß dem Vorgemisch eine gegebenenfalls zuvor durch Mikrofiltration von unlöslichen Bestandteilen befreite, aufkonzentrierte Fermentationsbrühe zugesetzt wird. 30

11. Verfahren zur Herstellung eines für die Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel geeigneten Teilchens durch Extrudieren eines durch Vermischen einer gegebenenfalls zuvor durch Mikrofiltration von unlöslichen Bestandteilen befreiten, aufkonzentrierten Fermentationsbrühe und anorganischem und/oder organischem Trägermaterial als Zuschlagstoff entstandenen Enzym-Vorgemisches, gegebenenfalls Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiergerät, Trocknung und Aufbringen einer äußeren Umhüllungsschicht, wobei man in einer Wirbelschicht aus Extrudat eine äußere Umhüllungsschicht aufbringt, die Cyclodextrine, Cyclodextrinderivate oder die in der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildenden Substanzen enthält. 35 40 45

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugssystem als wäßrige Lösung bzw. Dispersion, die vorzugsweise 30 Gew.-% bis 65 Gew.-% Wasser und 35 Gew.-% bis 70 Gew.-% des Überzugssystems enthält, auf die Enzym-haltigen Kerne aufgebracht wird, wobei im Überzugssystem mindestens 2 Gew.-% Cyclodextrine, Cyclodextrinderivate oder die in der Wasch- oder Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildenden Substanzen und bis zu 20 Gew.-% nichtionische Tenside, Polyethylenglykol, Wachse, Pigmente etc. enthalten sind. 50 55

13. Verwendung eines Enzymgranulates nach einem der Ansprüche 4 bis 6 zur Herstellung fester, insbesondere teilchenförmiger Reinigungsmittel. 60